

PREPARATION OF DODECANE TEREPHTHALAMIDE POLYMERS

Publication number: JP6511281 (T)

Publication date: 1994-12-15

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- **international:** **C08G69/26; C08G69/28; C08G69/40; C08G69/00;** (IPC1-7): C08G69/28; C08G69/40


- **European:** C08G69/28


Application number: JP19920512438T 19921209

Priority number(s): WO1992US10568 19921209; US19920818192 19920108

Also published as:

 WO9314145 (A1)

 US5191060 (A)

 EP0620832 (A1)

Abstract not available for JP 6511281 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9314145 (A1)**

A process of preparing homopolymers and copolymers of dodecane terephthalamide having a high melting temperature and dimensional stability, comprising the steps of forming an aqueous suspension of a prepolymer comprising substantially equimolar diacid/diamine admixture of 1,12-dodecanediamine, terephthalic acid, and optionally at least one additional comonomer in a reactor at a reaction temperature below the melting temperature of the resulting polyamide polymer; drying the prepolymer; and polycondensating the dried prepolymer in an extruder, particularly a vented single screw extruder, to form the polyamide polymer.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-511281

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)12月15日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 69/28	N S G	9286-4 J	
69/40	N S P	9286-4 J	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-512438	(71) 出願人	アライド・シグナル・インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)12月9日		アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)7月8日		モーリス・カウンティ, モーリス・タウンシップ, コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 1 0 5 6 8	(72) 発明者	アカベディ, ムラリー・ケイ
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 1 4 1 4 5		アメリカ合衆国ニュージャージー州07960,
(87) 国際公開日	平成5年(1993)7月22日		モーリスタウン, マナー・ドライブ7
(31) 優先権主張番号	8 1 8, 1 9 2	(72) 発明者	カミングス, マイケル・エフ
(32) 優先日	1992年1月8日		アメリカ合衆国ニュージャージー州07940,
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		マディソン, フェン・コート 10
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドデカンテレフタルアミド重合体の製造

(57) 【要約】

反応器中で、生成するポリアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、1, 12-ドデカンジアミンとテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物、および場合によっては少くとも一種の追加のコモノマーを含むプレポリマーの水系懸濁液を生成させる工程；そのプレポリマーを乾燥する工程；およびこの乾燥したプレポリマーを押出機、特に排気式一軸スクルー押出機中で重縮合してポリアミド重合体を生成させる工程を含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテレフタルアミド単独重合体および同共重合体を製造する方法。

請求の範囲

1. 次のa)、b) およびc) の工程を含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテレフタルアミド重合体の製造法:

a) 反応器中で、該ドデカンテレフタルアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、1, 12-ドデカンジアミンとテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物を含んでなる水系懸濁液を反応させて、還元粘度が0.5 g/dL-9.6%硫酸溶液中、25℃で測定して約0.1から約0.4であるポリアミドプレポリマーの水系懸濁液を形成する工程;

b) 該プレポリマーを乾燥する工程; および

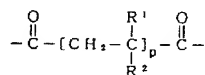
c) 該乾燥プレポリマーを押出機中で重縮合して吸湿量がASTM D570-81試験法に従って測定して3重量%未満であり、そして還元粘度が0.5 g/dL-9.6%硫酸溶液中、25℃で測定して少くとも約0.5であるポリアミド重合体を形成する工程。

2. 該反応温度が約200℃から約270℃である、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物を含む該プレポリマーが少くとも一種の追加の相溶性モノマーを更に含んでなる、請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 該プレポリマーが約35から約50モルパーセントの1, 12-ドデカンジアミン、約35から約50モルパーセントのテレフタル酸および少くとも3モルパーセントの該追加相溶性モノマーを含んでなる、請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 該追加相溶性モノマーが2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジメチルテレフタレート、イソフタル酸、および次の一般式:



請求の範囲第4項に記載の方法。

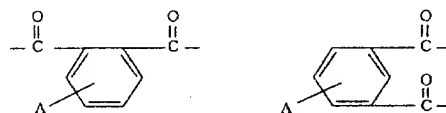
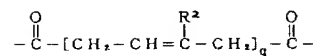
8. 該押出機が排気式一軸スクルー押出機である、請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 次の各工程を含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテレフタルアミド重合体の製造法:

a) 反応器中で、該ドデカンテレフタルアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、約35から約50モルパーセントの1, 12-ドデカンジアミンと約35から約50モルパーセントのテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物と少くとも3モルパーセントの少くとも一種の追加の相溶性モノマーを含んでなる水系懸濁液を反応させて、還元粘度が0.5 g/dL-9.9%ジクロロ酢酸溶液中、25℃で測定して約0.1から約0.4であるポリアミドプレポリマーの水系懸濁液を生成させる工程;

b) 該プレポリマーを乾燥する工程; および

c) 該乾燥プレポリマーを押出機中で重縮合して吸湿量がASTM D570-81の試験法で測定して3重量%未満で、且つ還元粘度が0.5 g/dL-9.9%ジクロロ酢酸溶液中、25℃で測定して少くとも約0.5であるポリアミドを生成させる工程。



(式中、

R¹ は -H、-CH₃、-C₂H₅、-Cl、CH=CH₂ およびそれらの混合物から選ばれ、

R² は -H、-CH₃、-C₂H₅、-CH=CH₂ およびそれらの混合物から選ばれ、

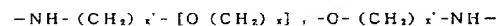
A は -H、ハロゲンおよび炭素数原子約1から4の炭化水素から選ばれ、

p は5から80であり、

q は10から80である。)

を有するモノマー単位からなる群より選ばれた二酸である、請求の範囲第4項に記載の方法。

6. 該追加相溶性モノマーが4, 9-ジオキサ-1, 12-ジアミノドデカン、4, 11-ジオキサ-テトラデカン-1, 14-ジアミンおよび次の一般式:



(式中、

n は10から14であり、

r は1から30、望ましくは5から30であり、

x は4から6であり、

x' は2から6である。)

を有するモノマー単位から成る群より選ばれたジアミンである、請求の範囲第4項に記載の方法。

7. 該追加相溶性モノマーが9個までのメチレン基を含むラクタムである、

明 細 書

ドデカンテレフタルアミド重合体の製造

発明の背景

発明の分野

この発明は高い融点を有するポリアミドの製造法に関する。更に詳しくは、本発明はドデカンテレフタルアミド重合体の製造法に関する。

従来技術の説明

一般にナイロンとして知られている在来のポリアミドは半結晶質の熱可塑性重合体であり、化学的耐久性、硬さ、大きい引張強さ、靱性、剛性および比較的高い熱安定性等の有用な性質が注目されている。しかし、従来のポリアミドは吸湿性である。即ち、それらの周囲から湿分を吸収する傾向がある。

テレフタル酸とアルカンジアミン類とから誘導される、この技術分野で普通ポリテレフタルアミドと呼ばれているポリアミド類は、高い融点と低い吸湿性を示すことがこの技術分野で知られている。しかし、ポリテレフタルアミド類の融点は300℃より高く、その重合体の熱分解温度と事実上一致するので、最も広く用いられているポリアミドの製造法である通常の熔融重合法によるこの重合体の製造法は実用できない。各種の刊行物がこの重合の困難なことを認めている。例えば、マガー (Maggat) に付与された米国特許第2, 752, 328号明細書には、在来の直鎖ジアミノアルカン類の代りに一つまたは二つのメチル側鎖を有する炭素原子数6から8のジアミノアルカンを用いて、比較的低い重合温度で得られるポリテレフタルアミド組成物が開示されている。ブラスケ (Blaschke) 等に付与された米国特許第3, 382, 216号明細書には、ポリヘキサメチレンテレフタルアミドより遥かに低い軟化点および融点を有する、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物とヘキサメチレンジアミンとの、溶融加工できる非結晶性コポリアミドが開示されている。ツダ (Tsuda) 等に付与された米国特許第3, 696, 074号明細書には、ドデカメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸およびイソフタル酸のテレフタルアミド共重合体組成物が開示されている。これらのポリアミドは結晶性で、200~280℃の融点範囲を有する。

ポリテフタルアミドの製造が困難なことは、更に、キャンベル(Campbell)に付与された米国特許第3,839,296号明細書およびチャプマン(Chapman)等に付与された米国特許第3,917,561号明細書にも示されている。キャンベルは、注意深く監視される逐次重合法を用いるドデカンテフタルアミド共重合体を製造する、精巧に工夫された溶融重合法を開示している。チャプマンは、カチオン交換処理したドデカンテフタルアミドを立体的に歪んだフェノール、ベンゼンホスフィン酸またはアルカリ金属ハロゲン化合物と組合わせた酢酸塩の存在下で溶融重合することから成るドデカンテフタルアミド重合体の製造法を開示している。得られる重合体は融解状態で安定で、常用の方法で溶融紡糸可能であり、有用なヤーンが得られると言われる。

これらの明細書から、望ましい性質を示すポリテフタルアミドは、常用の溶融重合法によっては、精巧に工夫された手段を取ってその重合体の熱分解を防がない限り、容易には製造できないことは明かである。それ故、工業規模の製造環境で容易に利用できるポリテフタルアミドの実用的な製造法が望まれることとなる。

当該技術分野で知られているもう一つのポリアミドの製造法は、連続反応器または押出機を利用する連続重合法である。この連続重合反応は出発モノマーまたはプレポリマーを、低分子量の揮発性物質の脱離を伴う漸進的の重合を誘起し、生成重合体が希望の分子量に到達するまで加熱する方法である。例えば、ベルンハルト(Bernhardt)等に付与された米国特許第3,040,005号明細書には、ナイロン6,6およびその共重合体を押出重合法で製造する方法が開示されているが、その方法では、ナイロンの適切な重合を行うには重合押出機に窒素のような不活性ガスを供給しなければならない。ハエリング(Haering)等に付与された米国特許第4,760,129号明細書には、押出機中の圧力および温度を交互に高くしたり低くした領域が直列に並んだ二軸スクルー押出機中でナイロン6,6を製造する方法が開示されている。テイラー(Taylor)等に付与された欧州特許出願第0410649号明細書には、両末端がカルボキシル基である分子量が比較的小さいプレポリマーを二軸スクルー押出機中でジアミンモノマーの存在下で更に重合させて高分子量のポリアミド

を製造する方法が開示されている。

ポッペ(Poppe)等に付与された米国特許第4,863,991号明細書には、二軸スクルー押出機でその高せん断混合性と脱気性を利用して製造されるヘキサメチレンテフタルアミドの共重合体組成物が開示される。この明細書は、ヘキサメチレンテフタルアミド共重合体は二軸スクルー押出機重合法で製造できることを示しているが、ドデカンテフタルアミド重合体はこのような重合法では製造されなかった。これは、この二つのポリアミドは同じ反応特性を有していないからである。例えば、ドデカンテフタルアミドプレポリマーの生成反応はヘキサメチレンテフタルアミドプレポリマーよりゆっくり進み、またドデカンテフタルアミドプレポリマーの水溶性はヘキサメチレンテフタルアミドプレポリマーの水溶性より小さい。従って、ドデカンテフタルアミドプレポリマーの生成反応にはより長い反応時間と有意に異なった圧力および温度条件が必要にする。

このポッペの明細書は、ヘキサメチレンテフタルアミド重合体の重合は二軸スクルー押出機で達成されることを示している。重合が進むにつれて、プレポリマー基質混合物の粘度が増大し、重合過程の効率が低下し、反応機(押出機)中の適切な熱分布と低分子量揮発物の除去が困難になると言う事実から、二軸スクルー押出機の利用が指示されている。このような工学的な困難の結果として、重合過程が逆行したり、正常な完了に向かって進まなくなり、低品質の重合体が生成する傾向がある。これらの問題および混合性能と排気性能が限られているなどの一軸スクルー押出機の限界のために、各種のポリテフタルアミドを一軸スクルー押出機を用いて重合させる試みが成功したとは報告されていない。一軸スクルー押出機は二軸スクルー押出機とは異なり、押出機中での熱の分布障害を解消できる高い混合せん断を提供できず、また重合反応から生じる揮発性物質の除去に適した補助の出口を持っていない。しかし、一軸スクルー押出機は二軸スクルー押出機よりかなり安価であり、より広範囲に利用できる。

本発明は、広範囲に利用でき、より安価な装置で行えるドデカンテフタルアミド重合体の実用的な製造法を提供するものである。加えて、本発明は工業的規

模の製造環境で利用できるドデカンテフタルアミド重合体の製造法を提供する。本発明はまた費用の掛かる減圧工程または不活性気体によるバージ工程を必要としないドデカンテフタルアミド重合体の製造法を提供する。

発明の要約

本発明によれば、以下の各工程を含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテフタルアミド重合体の製造法が提供される：反応器中で、ドデカンテフタルアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、1,12-ドデカンジアミンとテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物であるプレポリマーの水系懸濁液を生成させる工程にして、生成したプレポリマーが0.5g/dL-9.6%硫酸溶液中、25℃で測定した還元粘度が約0.1から約0.4である該工程；そのプレポリマーを乾燥する工程；その乾燥したプレポリマーを押出機中で重合してポリアミドを生成させる工程にして、そのポリアミドがポリアミドと水分の重量を基にした吸湿度が3重量%未満であり、そして0.5g/dL-9.6%の硫酸溶液中、25℃で測定した還元粘度が少くとも約0.5である該工程。これに加えて、本発明の方法によれば、1,12-ドデカンジアミン、テレフタル酸および少くとも一種の追加の相溶性モノマーを含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテフタルアミド共重合体を製造することができる。

本発明の方法によれば、ドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体のプレポリマーから、押出機、特に排気式一軸スクルー押出機を用いる重合法によってドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体を効率良く製造することができる。

好ましい態様の説明

主としてドデカンテフタルアミドから成るポリアミドは、在来の短い炭素鎖のポリアミドの望ましい特性に加えて、高い熱安定性、低い感湿性および寸法安定性を含む各種の有用な特性を示す。しかし、ドデカンテフタルアミド重合体は、その重合体の熱分解を促進するのに十分な高温である300℃以上の融点を持っており、そのために在来の溶融重合法では容易には製造できない。

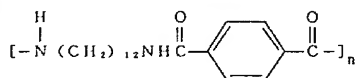
本発明の方法によれば、押出機重合法によってドデカンテフタルアミドの

単独重合体および共重合体のプレポリマーからドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体が製造される。低分子量のドデカンテフタルアミドプレポリマーは、常用のバッチ式反応槽を用いる方法、またはこの技術分野で知られている連続反応器を用いる方法により製造することができる。一般に、ドデカンテフタルアミド単独重合体のプレポリマーは、ドデカンジアミンとテレフタル酸との酸/アミン混合物を水性環境中で反応させることにより製造され、またドデカンテフタルアミド共重合体のプレポリマーは、ドデカンジアミンとテレフタル酸との酸/アミン混合物および他の相溶性モノマーから製造される。これらプレポリマーはドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体の塩類からも製造することができる。

バッチ法によるドデカンテフタルアミドプレポリマーの製造では、反応温度はドデカンテフタルアミド重合体の融点より実質的に低い温度範囲である約200℃から約270℃、更に望ましくは約220℃から約250℃に維持される。プレポリマーの合成反応は密閉式の反応器中で窒素ブランケットのような酸素を含まない環境の下で行われることが望ましい。この密閉式反応器は攪拌機構を備え、その密閉式反応器を望みの反応温度に加熱した時に反応器の内部に生じる高い圧力に対応できるものである。高圧下でプレポリマーの製造を行うと、プレポリマーの完全な生成が容易になり、その酸素を含まない環境は酸化分解を防ぎ、生成プレポリマーの着色とゲルの生成を無くする。この技術分野で知られているように、また、例えばブリッグナック(Brignac)に付与された米国特許第3,509,107号明細書に開示されているように、この重合法は重合触媒および酸捕捉剤として、二酸/ジアミン基質混合物の総重量に基づいて約0.03から約1.0重量%の次亜リン酸ソーダまたは次亜リン酸アンモニウムのような含磷化合物の存在下で行われる。

この反応が完結してから、生成したプレポリマーを、反応器を約100℃以下、望ましくは約70℃以下の温度まで冷却することにより、その水溶液から沈殿させる。冷却工程の間に、プレポリマー懸濁液の粘度を下げ、反応器から懸濁液の取り出しを容易にするために、有効量の追加水を反応器に導入することができる。このプレポリマー沈殿物を次に濾別し、重合工程の前に真空乾燥する。得られ

るブレポリマーは約0.1から約0.4、更に望ましくは約0.1から約0.3の還元粘度を有する。この技術分野で知られる常法に従って、ポリアミドの還元粘度は9.6%硫酸または9.9%ジクロロ酢酸に溶かした重合体濃度0.5g/dLの溶液で25℃で測定される。例えば、得られるドデカンテフタルアミド単独重合体のブレポリマーは次の構造式：



(式中、nは2から10、より望ましくは4から5である。)を有する。

もう一つの代替法として、ドデカンテフタルアミドのブレポリマーは連続法で製造することができる。この方法は、ドデカンテフタルアミド塩および/またはそのコポリアミド塩を上述の欧州特許出願第0 410 649号明細書に説明されているような、十分噛み合って共に回転する二軸スクリー押出機中で重合することを含んでいる。

本発明の方法によるブレポリマーの重合工程は連続重合反応器として動く押出機中で行われる。得られる重合ドデカンテフタルアミドは、自動車部品および電気部品のような通常のポリアミドの用途に使うのに十分な分子量と物理的一体性を有するためには、少くとも約0.5、更に望ましくは少くとも約0.8の還元粘度を持つべきである。

押出機を重合反応器として用いる場合には、押出機は従来のバッチ式反応器とは異なり、重合するブレポリマーに融解状態での最短滞留時間を提供するだけである。それ故、押出機重合法で全てのポリアミドを製造できるわけではない。押出機重合法が成功するには、ブレポリマーの重合速度が速く、環化反応のような望ましくない副反応が起きないことが必要である。例えば、ナイロン4, 6は、そのブレポリマーが押出機中で分解して、お互いに環状の末端基を形成し、それが反応して他の環状化合物を生成させる傾向があるために、押出機では重合させることができないことがこの技術分野で知られている。

ラクタム、対称および非対称の芳香族二酸またはジアミン、およびヒドロキシまたはアミン末端基を有するポリオレフィンまたはポリエーテルが含まれる。モノマーの種類に依存して、得られるポリアミド共重合体は高い結晶性と低い感湿性を有するか、または大きいわみ性を有する。

本発明の方法に従って製造される望ましい共重合体は比較的高い融点、高い結晶度および低い吸湿特性を有する。このポリアミド共重合体は少くとも約20%、より望ましくは少くとも約30%のX-線回折法で測定される結晶度を有する。これに加えて、このポリアミド共重合体はASTM-D570-81の方法に従って測定される吸湿特性が低い。ポリアミド共重合体の感湿性はドデカンテフタルアミドの単独重合体より余り高くないことが望ましい。即ち、このポリアミド共重合体の吸湿量はポリアミド共重合体と水分の重量に基づいて3重量%未満である。

共結晶性のセグメントを形成するか、または少くとも結晶性を有意に低下させない推奨される追加のコモノマーには、4, 9-ジオキサ-1, 12-ジアミノドデカン、4, 11-ジオキサ-テトラデカン-1, 14-ジアミンおよびその類似物のようなジアミン類；2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジメチルテフトラートおよびその類似物のような対称ジカルボン酸類；イソフタル酸およびその類似物を含めて非対称の二酸類；9個以下のメチレン基を含むラクタム類、望ましくはラウロラクタムおよびカプロラクタムが含まれる。これらの追加のコモノマーを用いて造られるコポリアミドは熱および水分に曝された時寸法安定性が大きいこと、そしてガソリンおよびアルコール、また各種他の有機物質に対し化学的抵抗性を有することが認められた。このため、このコポリアミドは自動車のフード下部品(under-the-hood parts)、燃料用ラインおよび燃料関連部材用部品などに用いられる各種の高性能エンジニアリング樹脂用に有用になる。

本発明の方法によって製造されるもう一つのコポリアミドはその共重合体のわみ性を改善するコモノマー単位を含むことができる。ソフトセグメントをもたらす柔軟で疎水性の構造を有するコモノマーには、ポリエチレン、ポリ(エチレン-プロピレン)、ポリイソブチレン、ポリ(エチレン-ブテン)のようなポリ

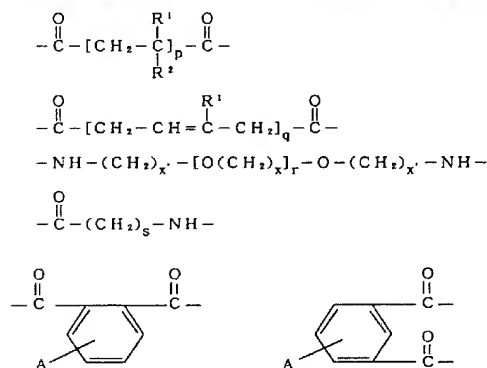
本発明のドデカンテフタルアミドのブレポリマーは速い重合速度を有する安定な反応生成物であり、この押出機重合法がドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体を製造するのに適した方法となることが見いだされた。驚くべきことに、本発明の重合法は、例えば上に説明したポッペ等の米国特許第4, 863, 991号明細書に開示されているような、遅い処理速度と規格化された反応機または二軸スクリー押出機を必要とすると言う従来の開示とは異なり、排気式一軸スクリー押出機により速い処理速度で行うことができる。更に、このドデカンテフタルアミドの重合工程は、真空排気や不活性気体によるバージのような揮発物の強制除去工程の必要なしにうまく行うことができる。二軸スクリー押出機の利用や強制排気工程を用意すれば、ドデカンテフタルアミドを製造するこの重合工程は促進されるかも知れないが、そのような工程は必要ではない。更に、得られるドデカンテフタルアミド重合体は熱的に安定なので、比較的短いバレルの押出機を用いる場合、または高い分子量の重合体が望まれる場合には、分子量を更に増大させるためにその重合体を押出機に更に通すことができる。

本発明の方法に従って製造できるドデカンテフタルアミド重合体には単独重合体と共重合体が含まれる。ドデカンテフタルアミドの単独重合体は1, 12-ドデカンジアミンとテフタル酸との反応生成物である。ドデカンテフタルアミドの共重合体は1, 12-ドデカンジアミンおよびテフタル酸とそれに加えられる一種またはそれ以上の適当なコモノマーとの反応生成物である。望ましいポリアミド共重合体は約35から約50モル%、更に望ましくは約40から約50モル%のドデカンテフタルアミドから誘導される単位、約35から約50モル%、更に望ましくは約40から約50モル%のテフタル酸から誘導される単位、および少くとも約3モル%、望ましくは約4から約20モル%の追加のコモノマーから誘導される単位を含んでなる。

有用な追加のコモノマーに二官能性であるモノマーから誘導される単位がある。この官能性基はジアミンのアミノ基と、またはジカルボン酸の酸基と反応する基である。望ましい官能基にはアミノ基、ヒドロキシル基およびカルボキシル基が含まれる。特定の、そして望ましいコモノマーには9個以下のメチレン基を含む

オレフィンセグメントとして存在するオレフィン類；ビス(アミノプロピル)ポリ(テトラヒドロフラン)および α , ω -ビス(アミノアルキル)ポリ(テトラメチレンオキシド)を含めてビス(アミノアルキル)ポリ(アルキレンエーテル)のようなポリエーテル類；およびテレケリック性アミノ末端基付きポリエチレンのような α , ω -ジアミノポリオレフィン類；およびポリ(ジメチルシロキサン)のようなポリシロキサン類が含まれる。

本発明と共に用いるのに適した追加コモノマーは、次の一般式の一つまたはそれ以上を有する単位を生成するコモノマーから誘導されるのが望ましい：



ただし、

R^1 は-H、-CH₃、-C₂H₅、-C₄H₉、-CH=CH₂およびそれらの混合物から選ばれ、

R^2 は-H、-CH₃、-C₂H₅、-CH=CH₂およびそれらの混合物から選ばれ、

Aは-H、ハロゲンおよび炭素原子数約1から4の炭化水素から選ばれ、

pは約5から約80であり、

qは約10から約80であり、

rは約1から約30、望ましくは約5から約30であり、
sは約4から約9であり、
xは約4から約6であり、そして
x'は約2から約6である。

上記のモノマー成分に加えて、他の重合性モノマーも共重合体の製造に用いることができる。これらの中には、ビニル化合物および直接重合して線状の高分子鎖を生成し得る他のモノマーも含まれる。

本発明の方法に従って製造されるポリアミドは一種またはそれ以上の次のような添加剤を含む組成物に形成することができる：潤滑剤、熱安定剤、染料および顔料を含めて着色剤、防炎剤、繊維状および粒状の充填材および強化剤（有機系および無機系）、核形成剤、紫外線安定剤並びにその他の添加剤。これら常用の添加剤は製造工程の任意、適切な段階で組成物中に導入することができる。

本発明は次の実施例を参考にすれば更に良く理解されるであろう。ただし、これら実施例は例として与えられるものであって、本発明を限定するものではない。

実施例

実施例1-4

これらの実施例はドデカントレフタルアミド単独重合体用プレポリマーの製造に関する。

実施例1

磁力駆動のバドル型攪拌機を備えた1Lのステンレス鋼製オートクレーブに1, 12-ジアミノドデカン273.4g(1.364mol)、テレフタル酸226.6g(1.364mol)および蒸留水167gを入れた。減圧と窒素を用いて数回バージした後反応器を閉じ、その75/25モノマー/水混合物を攪拌下で2時間250℃に加熱した。その際、反応器内の圧力は3.9MPa(570psi)であった。250℃で3時間反応を続けた後、1時間で60℃まで冷却した。次いで、得られた白色のプレポリマー混合物を取り出して濾別し、133.3Pa(1mmHg)の圧力下、65℃で24時間真空乾燥した。

この乾燥プレポリマーを分析し、水抽出分のレベル、NH₂およびCOOH末端基組成、還元粘度、並びにT_m(融点)、T_{ch}(加熱時の結晶生成温度)およびT_{cc}(冷却時の結晶生成温度)を含めて各種の熱的特性を求めた。アミンおよびカルボキシル基の末端基分析は常用の滴定法で行い、熱的特性は示差走査熱量測定計で測定した。還元粘度は0.5g/dLの濃度で96%硫酸溶液中、25℃で測定した。結果を以下の表1に示す。

表1

実施例	1	2	3	4
水可溶分の含有量(wt%)	1.8	3.5	0.6	6.1
末端基組成				
NH ₂ (meq/g)	0.766	1.159	0.691	0.872
COOH(meq/g)	0.899	1.164	0.743	0.863
還元粘度	0.18	0.13	0.198	0.15
熱的特性				
T _m (℃)	270	283	297と304	—
T _{ch} (℃)	—	220	—	—
T _{cc} (℃)	—	—	273	—

実施例5-6

これらの実施例はドデカントレフタルアミド共重合体用のプレポリマーの製造に関する。

実施例5

1Lのステンレス鋼製オートクレーブに1, 12-ジアミノドデカン216.6g(1.081mol)、テレフタル酸161.5g(0.972mol)、ユニケマ・ケミカルズ社(Unichema Chemicals, Inc.)から

プリオール(Priol)1009と言う商標で市販されている炭素原子数18の不飽和脂肪酸の二量体61.9g(0.108mol)および次亜リン酸ソーダ1.1gを含む水110mLを入れた。この混合物を短時間攪拌して均一なスラリーを生成させた。減圧と窒素を用いて3回バージした後、反応器を圧力0.07MPa(10psi)の窒素下で密閉し、攪拌下で1時間240℃に加熱した。反応器内の圧力は2.9MPa(420psi)であった。反応を240℃で5時間続けた後、反応器を室温まで放冷した。次いで、得られた白色のプレポリマーを取り出して濾別した後、133.3Pa(1mmHg)の圧力下、85℃で24時間真空乾燥した。

実施例2

1Lのステンレス鋼製オートクレーブに1, 12-ジアミノドデカン164.0g(0.819mol)、テレフタル酸136.0g(0.819mol)、触媒である次亜リン酸ソーダ1.0g(0.25重量%)および蒸留水100mLを入れた。減圧と窒素を用いて数回バージした後、反応器を閉じ、その75/25モノマー/水混合物を攪拌下で2時間250℃に加熱した。次いで、3時間45分250℃に保った。最後の45分の間に、ポンプを用いて300mLの蒸留水を反応器に入れた。反応混合物を一時間かけて60℃に冷却し、約39%の固体プレポリマーを含む粘性な白色のスラリーを得た。濾別後、生成物を133.3Pa(1mmHg)の圧力下、65℃で24時間真空乾燥した。

この乾燥プレポリマーを実施例1で説明した特性を求めるために分析した。結果を以下の表1に示す。

実施例3

混合用ドラムを窒素でバージした後、1, 12-ジアミノドデカン2.00kg(9.98mol)、テレフタル酸1.66kg(9.99mol)および次亜リン酸ソーダ9.15g(0.25重量%)を装填した。窒素下で密封した後、固体を回転ミキサーで2時間混合した。このモノマー混合物を11.4L(3ガロン)のステンレス鋼製オートクレーブに装填し、蒸留水1.22Lを加えた後、反応器を減圧と窒素を用いて数回バージした。反応器を閉じ、その75/25モノマー/水混合物を攪拌下で17時間半232℃に加熱した。反応器内の圧力は2.90MPa(420psi)であった。次いで、反応混合物を235℃-243℃で、対応する圧力を監視して2.90-3.10MPa(420-450psi)になるようにしながら3時間保ち、次の4時間で60℃まで冷却した。その白色、ペースト状のプレポリマーを暖かい(60℃)蒸留水5Lを含む容器に移し、十分混合し、細いメッシュのナイロンの布を通して濾別した。洗浄操作

この乾燥プレポリマーを実施例1で説明した特性を求めるために分析した。但し、還元粘度は99%のジクロロ酢酸中で測定した。結果を以下の表2に示す。

表2

実施例	5	6
水可溶分の含有量(wt%)	5.1	6.4
末端基組成		
NH ₂ (meq/g)	0.915	1.510
COOH(meq/g)	0.955	0.982
還元粘度	0.19	0.21
熱的特性		
T _m (℃)	289.5	291
T _{ch} (℃)	107	94

その乾燥プレポリマーを実施例5で説明した特性を求めるために分析した。結果を以下の表2に示す。

表2

実施例	5	6
水可溶分の含有量(wt%)	5.1	6.4
末端基組成		
NH ₂ (meq/g)	0.915	1.510
COOH(meq/g)	0.955	0.982
還元粘度	0.19	0.21
熱的特性		
T _m (℃)	289.5	291
T _{ch} (℃)	107	94

実施例7-8

これらの実施例は、一軸スクリュウ押出機を用いる本発明の押出機重合合法によるドデカンテフタルアミド単独重合体の製造に関する。マドック (Maddock) 混合域および装置末端の2つのダイ・ブロックを備えた4つのゾーンを有する1インチ (2.54 cm) のキリオン (Killion) 一軸スクリュウ押出機を使用した。この押出機はゾーン3と4の間で、マドック混合域の直ぐ後に開放排気口を備えていた。実施例7では、この押出機はゾーン1-4を530°F (277°C)、570°F (299°C)、590°F (310°C)、590°F (310°C) に加熱し、二つのダイ・ブロックは580°F (305°C) に保たれた。そのスクリュウの速度は45 RPMであり、そして重力フラッド・フィード法 (gravitational flood feeding) が採用された。実施例8では、この押出機はゾーン1-4を520°F (271°C)、580°F (304°C)、590°F (310°C)、600°F (316°C) に加熱し、ダイ・ブロックは、第1ダイについては580°F (304°C) に、第2ダイについては480°F (249°C) に保たれた。そのスクリュウの速度は50 RPMであった。

実施例7および8では実施例3のプレポリマーが重合された。実施例7では排気口を閉じ、実施例8では開けておいた。得られた重合体の融解温度は、実施例7では597°F (314°C)、実施例8では600°F (315°C) であった。アミンおよびカルボキシル基の末端基分析は常用の滴定法で行い、還元粘度は0.5 g/dLの9.6%硫酸溶液中、25°Cで測定した。結果を以下の表3に示す。

表3

実施例	7	8
還元粘度	0.86	1.13
不溶分 %	0	0
NH ₂ (meq/g)	0.088	0.044
COOH (meq/g)	0.083	0.084

還元粘度が大きく増加し、末端基が大幅に減少することから、プレポリマーが

実施例11では、実施例8で得た重合体を重合のためにもう一度押出機に通し、実施例12では二度通した。押出機の温度は実施例8の設定温度に保たれた。但し、第二ダイの温度は、実施例11では520°F (271°C) に、実施例12では470°F (243°C) に保たれた。重合体はフラッド・フィード法で押出機に供給された。アミンおよびカルボキシル基の末端基分析は常用の滴定法で行い、還元粘度は0.5 g/dLの9.6%硫酸溶液中、25°Cで測定された。結果を以下の表5に示す。

表5

実施例	11	12
還元粘度	1.51	1.60
不溶分 %	0	0
NH ₂ (meq/g)	0.030	0.032
COOH (meq/g)	0.069	0.073

上記結果は、本発明の方法により製造されたドデカンテフタルアミド重合体は安定な生成物であり、その分子量を増大させるために更に重合させ得ることを示している。

以上の実施例から分かるように、本発明の方法は高い融解温度と寸法安定性を有するドデカンテフタルアミド重合体樹脂を製造するのに適した方法である。本発明の方法によれば、在来の押出機、特に排気式一軸スクリュウ押出機を用いるドデカンテフタルアミド単独重合体および同重合体のプレポリマーの重合合法により、ドデカンテフタルアミドの単独重合体および共重合体を効率良く製造することができる。

実質的に重合してドデカンテフタルアミド重合体が生成していることが分かる。得られた重合体は両実施例共乳白色の延性のある重合体であった。

実施例9-10

これらの実施例は、実施例7で説明した一軸スクリュウ押出機を用いる本発明の押出機重合合法によるドデカンテフタルアミド共重合体の製造に関する。実施例9では、押出機のゾーン1-4を400°F (204°C)、480°F (249°C)、480°F (249°C)、510°F (265°C) に加熱し、二つのダイ・ブロックは560°F (293°C) と520°F (271°C) に保った。スクリュウの速度は30 RPMであった。実施例10では、この押出機のゾーン1-4を400°F (204°C)、490°F (255°C)、490°F (255°C)、510°F (265°C) に加熱し、ダイ・ブロックは560°F (293°C) と520°F (271°C) に保たれた。スクリュウの速度は30 RPMであった。

実施例9および10ではそれぞれ実施例5および6のプレポリマーが重合された。得られた重合体の融解温度は、実施例9では538°F (281°C)、実施例10では545°F (285°C) であった。アミンおよびカルボキシル基の末端基分析は常用の滴定法で行い、還元粘度は0.5 g/dLの9.9%のジクロロ酢酸溶液中、25°Cで測定された。結果を以下の表4に示す。

表4

実施例	9	10
還元粘度	0.52	0.81
NH ₂ (meq/g)	0.198	0.103
COOH (meq/g)	0.220	0.120

この場合も、実施例9および10の還元粘度における大きい増加と末端基の減少は、プレポリマーが実質的に重合してドデカンテフタルアミド共重合体が生成していることを示す。

実施例11-12

これらの実施例はドデカンテフタルアミド重合体を再処理する（即ち、押出機を何回も通す）効果を示すためのものである。

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成 6年 7月 8日

特許庁長官 高 島 章 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/10568

2. 発明の名称

ドデカンテフタルアミド重合体の製造

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
モリス・カウンティ、モリス・タウンシップ、コロンビア
・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)
名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6641~6646
氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 5年12月17日

6. 添付書類の目録

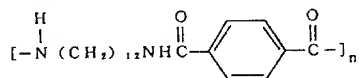
(1) 補正書の翻訳文

1通



差し替え用紙第8頁の翻訳文：原翻訳文第6頁2行～最下行（この技術分野で・・・知られている。）と差し替える

この技術分野で知られる常法に従って、ポリアミドの還元粘度は9.6%硫酸または9.9%ジクロロ酢酸に溶かした重合体濃度0.5g/dlの溶液で25℃で測定される。例えば、得られるドデカンテレフタルアミド単独重合体のプレポリマーは次の構造式：



（式中、nは2から10、より望ましくは4から5である。）
を有する。

本発明の方法によるプレポリマーの重縮合工程は連続重縮合反応器として働く押出機中で行われる。得られる重合ドデカンテレフタルアミドは、自動車部品および電気部品のような通常のポリアミドの用途に使うのに十分な分子量と物理的一体性を有するためには、少くとも約0.5、更に望ましくは少くとも約0.8の還元粘度を持つべきである。

押出機を重縮合反応器として用いる場合には、押出機は在来のバッチ式反応器とは異なり、重合するプレポリマーに融解状態での最短滞留時間を提供するだけである。それ故、押出機重縮合法で全てのポリアミドを製造できるわけではない。押出機重縮合法が成功するには、プレポリマーの重縮合速度が速く、環化反応のような望ましくない副反応が起きないことが必要である。例えば、ナイロン4, 6は、そのプレポリマーが押出機中で分解して、お互いに環状の末端基を形成し、それが反応して他の環状化合物を生成させる傾向があるために、押出機では重合させることができないことがこの技術分野で知られている。

、望ましくはラウロラクトムおよびカプロラクトムが含まれる。これらの追加用のモノマーを用いて造られるコポリアミドは熱および水分に曝された時寸法安定性が大きいこと、そしてガソリンおよびアルコール、また各種他の有機物質に対し化学的抵抗性を有することが認められた。このため、このコポリアミドは自動車のフード下部品（under-the-hood parts）、燃料用ラインおよび燃料関連部材用部品などに用いられる各種の高性能エンジニアリング樹脂用に有用になる。

本発明の方法によって製造されるもう一つのコポリアミドはその共重合体のたわみ性を改善するモノマー単位を含むことができる。ソフトセグメントをもたらし柔軟で疎水性の構造を有するモノマーには、ポリエチレン、ポリ（エチレン-プロピレン）、ポリイソブチレン、ポリ（エチレン-ブテン）のようなポリオレフィンセグメントとして存在するオレフィン類；ビス（アミノプロピル）ポリ（テトラヒドロフラン）およびα, ω-ビス（アミノアルキル）ポリ（テトラメチレンオキシド）を含めてビス（アミノアルキル）ポリ（アルキレンエーテル）のようなポリエーテル類；およびテレケリック性アミノ末端基付きポリエチレンのようなα, ω-ジアミノポリオレフィン類；およびポリ（ジメチルシロキサン）のようなポリシロキサン類が含まれる。

本発明と共に用いるのに適した追加モノマーは、次の一般式の一つまたはそれ以上を有する単位を生成するモノマーから誘導されるのが望ましい：

差し替え用紙第10～11頁の翻訳文：原翻訳文第7頁18行～第9頁8行（ドデカンテレフタルアミドの・・・望ましい：）と差し替える

ドデカンテレフタルアミドの共重合体は1, 12-ドデカンジアミンおよびテレフタル酸とそれに加えられる一種またはそれ以上の適当なモノマーとの反応生成物である。望ましいポリアミド共重合体は約35から約50モル%、更に望ましくは約40から約50モル%のドデカンテレフタルアミドから誘導される単位、約35から約50モル%、更に望ましくは約40から約50モル%のテレフタル酸から誘導される単位、および少くとも約3モル%、望ましくは約4から約20モル%の追加のモノマーから誘導される単位を含んでなる。

有用な追加のモノマーに二官能性であるモノマーから誘導される単位がある。この官能性基はジアミンのアミノ基と、またはジカルボン酸の酸基と反応する基である。望ましい官能基にはアミノ基、ヒドロキシル基およびカルボキシル基が含まれる。特定の、そして望ましいモノマーには9個以下のメチレン基を含むラクタム、対称および非対称の芳香族二酸またはジアミン、およびヒドロキシまたはアミノ末端基を有するポリオレフィンまたはポリエーテルが含まれる。モノマーの種類に依存して、得られるポリアミド共重合体は高い結晶性と低い感湿性を有するか、または大きいたわみ性を有する。

本発明の方法に従って製造される望ましい共重合体は比較的高い融点、高い結晶度および低い吸湿特性を有する。このポリアミド共重合体は少くとも約20%、より望ましくは少くとも約30%のX-線回折法で測定される結晶度を有する。これに加えて、このポリアミド共重合体はASTM-D570-81の方法に従って測定される吸湿特性が低い。

共結晶性のセグメントを形成するか、または少くとも結晶性を有意に低下させない推奨される追加用のモノマーには、4, 9-ジオキサ-1, 12-ジアミノドデカン、4, 11-ジオキサ-テトラデカン-1, 14-ジアミンおよびその類似物のようなジアミン類；2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジメチルテレフタレートのような対称ジカルボン酸類；イソフタル酸を含めて非対称の二酸類；9個以下のメチレン基を含むラクタム類

差し替え用紙第22～24頁（請求の範囲）の翻訳文：原翻訳文第17～19頁と差し替える

請求の範囲

1. 次のa)、b)およびc)の工程を含んでなる、高い融解温度と寸法安定性を有し、しかも吸湿量がASTM-D570-81試験法に従って測定して3重量パーセント未満であるドデカンテレフタルアミド重合体の製造法：

a) 反応器中で、該ドデカンテレフタルアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、1, 12-ドデカンジアミンとテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物を含んでなる水系懸濁液を反応させて、還元粘度が0.5g/dl-9.6%硫酸溶液中、25℃で測定して約0.1から約0.4dl・g⁻¹であるポリアミドプレポリマーの水系懸濁液を形成する工程；

b) 該プレポリマーを冷却する工程；

c) 該プレポリマーを乾燥する工程；および

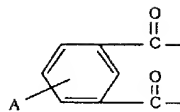
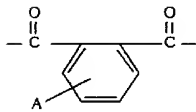
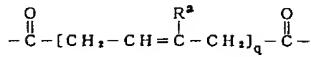
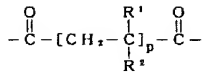
d) 該乾燥プレポリマーを押出機中で重縮合して還元粘度が0.5g/dl-9.6%硫酸溶液中、25℃で測定して少くとも約0.5dl・g⁻¹であるポリアミド重合体を形成する工程。

2. 該反応温度が200℃から270℃である、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物を含む該プレポリマーが少くとも一種の追加の相溶性モノマーを更に含んでなる、請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 該プレポリマーが35から50モルパーセントの1, 12-ドデカンジアミン、35から50モルパーセントのテレフタル酸および少くとも3モルパーセントの該追加ポリアミド形成性モノマーを含んでなる、請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 該追加ポリアミド形成性モノマーが2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジメチルテレフタレート、イソフタル酸、および次の一般式：



(式中、

R^1 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ およびそれらの混合物から選ばれ、

R^2 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ およびそれらの混合物から選ばれ、

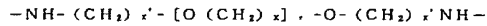
A は $-\text{H}$ 、ハロゲンおよび炭素数原子約 1 から 4 の炭化水素から選ばれ、

p は 5 から 80 であり、

q は 10 から 80 である。)

を有する単位をもたらすモノマーから誘導される残基からなる群より選ばれた二酸である、請求の範囲第 4 項に記載の方法。

6. 該追加相溶性モノマーが 4, 9 - ジオキサ - 1, 12 - ジアミノドデカン、4, 11 - ジオキサ - テトラデカン - 1, 14 - ジアミンおよび次の一般式



(式中、

r は 1 から 30、望ましくは 5 から 30 であり、

x は 4 から 6 であり、

r' は 2 から 6 である。)

を有するモノマー単位から成る群より選ばれるジアミンである、請求の範囲第 4

手 続 補 正 書

平成 6 年 7 月 8 日 通

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US92/10568

2. 発明の名称

ドデカンテレフタルアミド重合体の製造

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号

新大手町ビル 206 区

電 話 3270-6641~6

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

項に記載の方法。

7. 該追加相溶性モノマーが 9 個までのメチレン基を含むラクタムである、請求の範囲第 4 項に記載の方法。

8. 該押出機が排気式一軸スクルー押出機である、請求の範囲第 1 項に記載の方法。

1. 明細書の〔請求の範囲〕を次の通り訂正します。

「1. 高い融解温度と寸法安定性を有し、しかも吸湿量が ASTM D570 - 81 試験法に従って測定して 3 重量パーセント未満であるドデカンテレフタルアミド重合体の製造法にして、次の

a) 反応器中で、該ドデカンテレフタルアミド重合体の融解温度より低い反応温度において、1, 12 - ドデカンジアミンとテレフタル酸との実質的に等モルの二酸/ジアミン混合物を含んでなる水系懸濁液を反応させて、還元粘度が 0.5 g/dL - 96% 硫酸溶液中、25℃で測定して約 0.1 から約 0.4 dL · g⁻¹ であるポリアミドブレポリマーの水系懸濁液を形成する工程；

b) 該ブレポリマーを冷却する工程；

c) 該ブレポリマーを乾燥する工程；および

d) 該乾燥ブレポリマーを押出機中で重縮合して還元粘度が 0.5 g/dL - 96% 硫酸溶液中、25℃で測定して少くとも約 0.5 dL · g⁻¹ であるポリアミド重合体を形成する工程；
を含んでなる前記方法。」



國際調查報告

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications are applicable, indicate each)		No. PCT/US 92/10568	
Inventor is International Patent Classification (IPC) or in such National Classification and IPC			
Int. Cl. 5		G 08 G 69/28	
II. FIELDS SEARCHED			
Minimum Documentation Searched		Classification System	
Int. Cl. 5		G 08 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation in the extent that such documents are included in the Table Searched ¹			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ²			
Category ³	Number of Document ⁴ , with indication, where appropriate, of the relevant part ^{5,6,7}	Relevant to Claim No. ⁸	
A	EP, A, 0306165 (BP) 8 March 1989 ---		
A	US, A, 3839296 (R.W. CAMPBELL) 1 October 1974 (cited in the application)		
A	US, A, 3917561 (R.D. CHAPMAN et al.) 4 November 1975 (cited in the application)		
A	DE, A, 1807151 (I.C.I.) 11 September 1969 ---		
	---	-/-	
<p>* Source designation of cited documents. ¹</p> <p>"A" documents defining the present state of the art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier documents not published on or after the international filing date</p> <p>"L" documents which may have results on priority claims in which it is not considered to be of particular relevance or which are not of particular relevance to the present invention (if specified)</p> <p>"P" documents referred to in oral disclosures, etc., exhibition or other means</p> <p>"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"I" later documents published after the international filing date or priority date but not so specified may be indicated as relevant if considered to be of particular relevance to the present invention</p> <p>"X" documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or obvious but considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents which themselves being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" documents denoting the state of the prior art</p>			
IV. CERTIFICATION			
Date of the Act of Certification of the International Search		Date of Mailing of the International Search Report	
27-04-1993		2 5 05 93	
International Searching Authority		Signature of Authorizing Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		A. LEROY	

III DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		(Continued from the second sheet)
Categores *	Citation of Document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	Data Base Chemical Abstracts (HOST STN), vol. 70, no. 8, 1969, (Columbus, Ohio, US), G.S. KOLESHNIKOV et al.: "Polyamides based on dodecamethylenediamine", see abstract no. 29424x, & VYSOKOMOL. SOEDIN., SER. A, 1968, 10(10), 2248-55	

國際調查報告

US 9210568
SA 68027

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are contained in the European Patent Office EDP file on 13/05/93. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent (owner number(s))	Publication date
EP-A- 0306165	08-03-89	JP-A- 1095130 US-A- 4925914	13-04-89 15-05-90
US-A- 3839296	01-10-74	None	
US-A- 3917561	04-11-75	None	
OE-A- 1807151	11-09-69	GB-A- 1194741 US-A- 3642710	10-06-70 15-02-72

Full Service Party

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

フロントページの続き

(72)発明者 デッジ, ジェラルド・ジェイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07836,
フランダース, ムーニャー・ロード204